



特 許 願 2017

(2,000円)

昭和47年3月6日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1 発明の名称

硬化性重合体の製造法

2 発明者

住 所 東京都江戸市岩戸278番地

氏 名 緒 賀 三 平

(ほか 2 名)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号

氏 名 (596) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 三菱化成工業株式会社内

氏 名 (5831) 弁護士 木 邑 林

(ほか 2 名)

5 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通 (2) 委任状 1 通 (3) 願書副本 1 通

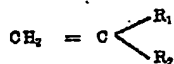
47 022904

明 細 書

1 発明の名称 硬化性重合体の製造法

2 特許請求の範囲

共役ジオレフィン単独、もしくは共役ジオレフィンと一般式



(式中 R_1 は水素原子又はアルキル基を示し、 R_2 はアリール基又はビリジル基を示す)

で表わされるビニル化合物を、金属リチウム又は有機リチウム化合物と反応させ、得られる共役結合含量が30%以上のリビングポリマーを、一官能性のモノエポキシ化合物と反応させ、ついでこの反応生成物を重合性不飽和結合を有するカルボン酸の無水物、エステル又はハロゲン化合物と反応させることを特徴とする硬化性重合体の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は硬化性重合体の製造法に関するものである。詳しくは重合性不飽和2重結合を有する

⑪特開昭 48-96689

⑬公開日 昭48.(1973)12.10

②特願昭 47-22904

②出願日 昭47.(1972)3.6

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7182 45

6663 45

6663 45

6847 48

6660 48

260F1

260F121

260F121.2

250B21

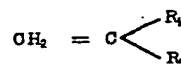
250A27

る、共役結合含量の高い共役ジオレフィン系ポリマーを含有する硬化性重合体の製造法に関するものである。

従来、重合性不飽和2重結合を有する1,2-ポリブタジエンをビニルモノマーで硬化させる方法が知られているが、このようにして得られる硬化物はガラス転移点が-20℃以上であるため、低温で使用する場合には非常に脆く壊れ易い。

本発明は上記のような欠点がなく硬化した場合に-50℃程度の低温においても柔軟な弾性を有し、かつ低温特性の良好な硬化物を与える硬化性重合体を提供することを目的とするものである。

すなわち本発明の要旨とするところは、共役ジオレフィン単独、もしくは共役ジオレフィンと一般式



(式中Rは水素原子又はアルキル基を示し、R'はアリール基又はビリジル基を示す)
で表わされるビニル化合物を、金属リチウム又は有機リチウム化合物と反応させ、得られる1.4結合含量が30%以上のリビングポリマーと一官能性のモノエポキシ化合物とを反応させ、ついでこの反応生成物を重合性不飽和結合を有するカルボン酸の無水物エステルもしくはハロゲン化合物と反応させることを特徴とする硬化性重合体の製造法に存する。

本発明を詳細に説明するに本発明に使用される1.4結合含量30%以上のリビング共役ジオレフィン系ポリマーは、周知の方法に従つて、共役ジオレフィン単独又は共役ジオレフィンと前示一般式で示されるビニル化合物を金属リチウム又は有機リチウム化合物と反応せしめ、通常の場合にリチウムと有機リチウムとを結合した構造を有するポリマーである。

リビングポリマーの原料モノマーとして使用される共役ジエンとしては、具体的には、例えばブタジエン-1,3、2-メチルブタジエン-

タリン錯体、アントラセン錯体、ピフェニル錯体、スチレン錯体あるいはジエン錯体のような有機リチウム錯体、あるいは1,4-ジリチウムブタン、1,5-ジリチウムペンタン、1,10-ジリチウムデカン、1,2-ジリチウム-1,2-ジフェニルエタン、1,4-ジリチウム-1,1,4,4-テトラフェニルブタンのようなジリチウム炭化水素化合物が挙げられる。

リビングポリマーの製造に際しては、重合を円滑に進行させるためにヘキサン、ヘプタン、ペンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が使用されるが有機リチウム化合物は一般に炭化水素溶媒に難溶であるのでジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル等の比較的極性の低いエーテル類を併用して可溶化することが好ましいが、他方、エーテル類の使用は、生成リビングポリマーの1.4-結合含量の低下を招くおそれがあるので、可及的少量であるのが好ましい。

1,3、ペンタジエン-1,3、2,3-ジメチルブタジエン-1,3、1-フェニルブタジエン1,3等が挙げられる。また共役ジオレフィンと併用する前示一般式で示されるビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、パラメトキシスチレン、ビニルトルエンのようなビニル芳香族化合物、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンのようなビニルピリジン類が挙げられる。

これらのビニル化合物の使用量はとくに限定されないが、硬化物の物性を考慮すれば、総モノマー量に対し75重量%以下、好ましくは50重量%以下より好ましくは25重量%以下が適当である。

本発明に使用される1.4結合含量が30%以上のポリ共役ジオレフィン系リビングポリマーを製造するには、重合触媒として金属リチウム又は有機リチウム化合物を使用することが必要である。

有機リチウム化合物としてはリチウムのナフ

このようにして得られるリビングポリマーと一官能性のモノエポキシ化合物を反応させ、次いでこの反応生成物に重合性不飽和2重結合を有するカルボン酸誘導体を反応させれば本発明の目的とする硬化性重合体を製造できる。

一官能性のモノエポキシ化合物としてはエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド、シクロヘキセンオキシサイド、ビニルシクロヘキセンモノオキシサイド等のアルキレンモノオキシサイド類が挙げられ、通常リビングポリマーに対し2倍モル以上が使用される。

リビングポリマーとモノエポキシ化合物との反応は通常前記リビング重合に使用される溶媒中で、-50~100℃で好ましくは0~80℃の温度で行なわれる。反応に際し2種以上のモノエポキシ化合物を同時に又は別個に使用することにより異種のエポキシ化合物を反応させることもできる。

このようにして得られるポリマーは、リビングポリマーの末端にエポキシ化合物が開環して結

BEST AVAILABLE COPY

でブタジエン50%を重合した。このようにして得られたリビングポリブタジエンにプロピレンオキシド50ミリモルを加え室温で反応させた。次いで無水マレイン酸50ミリモルを加え室温で1時間、70℃で3時間反応を行なった。ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し常法に従って得られた硬化性重合体は数平均分子量4300、1.4結合含量41%、2次転移点-65℃であつた。

上記重合体にスチレンを混合し、次いでベンゾイルパーオキシド0.3%を添加し100℃で2時間硬化反応を行なった。得られた透明な固体弾性体は引張強度61Kg/cm²、破断点における伸度325%、JIS規格による硬度59であつた。なお引張強度及び伸度の測定はテンシロンテスターを使用し、マイクロダンベル型テストピースを用い、引張り速度200mm/min、チャック間距離25mm、20℃の温度で行なつた。

実施例2

実施例1において得られるリビングポリブタ

ジエンとプロピレンオキシドの反応物に無水マレイン酸125ミリモルのかわ¹²リタクリル¹²を加¹²酸クロライド40ミリモルを反応させ常法に従つて後処理を行ない硬化性重合体を得た。

上記重合体9.0%にスチレン1.0%を混合し、次いでベンゾイルパーオキシド0.1%を添加し90℃で3時間硬化反応を行なつた。得られた固体弾性体は引張強度45Kg/cm²、破断点における伸度350%であつた。

出願人 三菱化成工業株式会社
代理人 弁理士 木 邑 林

ほか2名

REST AVAILABLE COPY

6 前記以外の代理人及び発明者

(1) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 三菱化成工業株式会社内

氏名 (6806) 弁理士 長 谷 川 一

住所 全 上

氏名 (7069) 弁理士 横 倉 康 男

(2) 発明者

住所 横浜市緑区田奈町23の4

氏名 白 野 征 一

住所 横浜市緑区田奈町23の4

氏名 谷 達 男

出願人の住所変更届

昭和48年 8月31日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

- 1 事件の表示 昭和47年特許願第 22904 号
- 2 発明の名称

硬化性重合体の製造法

- 3 住所を変更したもの

事件との関係 出願人

旧住所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号

新住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(596) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠 島 秀 雄 特

- 4 代理人

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

(5881) 弁理士 木 邑 林

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和47年特許願第22904号(特開昭
48-96689号 昭和48年12月10日
発行公開特許公報 48-967号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
718A 45	26(B)F1
6653 45	26(B)F121
6653 45	26(B)F121.2
6A47 48	25(1)B21
6660 48	25(1)A27

(自発)手続補正書

昭和50年 / 月 / 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1 事件の表示 昭和47年 特 許 願第 22904 号

2 発 明 の 名 称 硬化性重合体の製造法

3 補正をする者

出願人 (596) 三菱化成工業株式会社

4 代 理 人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成工業株式会社内

(6806) 弁 理 士 長 谷 川

(ほか 1 名)

5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

別紙の通り

別 紙

- (1) 明細書第3頁8行目に「無水物エステル」とあるを「無水物、エステル」と訂正する。
- (2) 明細書第4頁2行目に「ノーフエニルブタジエン1.3」とあるを「ノーフエニルブタジエン-1.3」と訂正する。
- (3) 明細書第4頁下から5行目に「ポリ共役ジオレフィン系リビングポリマー」とあるを「共役ジオレフィン系リビングポリマー」と訂正する。
- (4) 明細書第7頁下から8~9行目に「酸水物」とあるを、「酸無水物」と訂正する。
- (5) 明細書第10頁下から3行目に「400ミリ原子」とあるを、「400ミリグラム原子」と訂正する。
- (6) 明細書第10頁最下行に「500ml」とあるを、「500ml」と訂正する。
- (7) 明細書第11頁10行目に「上記重合体にスチレンを混合し」とあるを「上記重合体7.0%にスチレン3.0%を混合し」と訂正する。
- (8) 明細書第12頁2行目に「125ミリモル」

とあるを削除する。

以 上

BEST AVAILABLE COPY